

КВАНТОВОХИМИЧНО ИЗСЛЕДВАНЕ НА ЕЛЕКТРОННАТА СТРУКТУРА НА 4-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛ

Румяна Янкова, Ивайло Танков

Катедра "Неорганична и аналитична химия", Университет "Проф. д-р Асен Златаров"
8010 Бургас, България, r_iankova@yahoo.com

A QUANTUM CHEMICAL INVESTIGATION OF THE ELECTRONIC STRUCTURE OF 4-AMINO-1,2,4-TRIAZOLE

Rumyana Yankova, Ivaylo Tankov

Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Assen Zlatarov University,
8010 Bourgas, Bulgaria, r_iankova@yahoo.com

ABSTRACT

The structure of 4-amino-1,2,4-triazole was calculated by Density Functional Theory (DFT) method, with Becke's three parameter exchange-functional of Lee, Yang and Paar and 6-311G(d,p) basis set. The electronic properties and the bond orders of the molecule were calculated. The natural bond orbitals calculations were performed in order to understand second-order interactions between the filled and vacant orbitals, which is a measure of the intramolecular delocalization or hyper conjugation. It was found that the lone pair orbitals on the nitrogen atoms of the heterocycle are most suitable for coordinate coupling.

Key words: 4-amino-1,2,4-triazole, Density functional theory, NBO analysis

ВЪВЕДЕНИЕ

Съединенията с азотсъдържащи хетероцикли притежават разнообразна активност - намират широко приложение като лекарствени средства, препарати за растителна защита, аналитични реагенти и др. [1-3]. Триазолите показват изключително координационно поведение. Използват се като лиганди за следващо поколение комплексни съединения, защото имат необичайно разнообразие от структури и свойства [4,5].

Богатият на азотни атоми лиганд 4-амино-1,2,4-триазол има „гъвкаво“ координационно поведение. Целта на настоящото изследване е да се анализира електронната структура на съединението и да се оцени неговата координационна способност. Получените резултати да спомогнат за моделиране структурата на комплексни съединения с негово участие.

Освен класическите инструментални методи за анализ, методите на квантовата химия се прилагат все по-често, тъй като са в състояние надеждно да описват геометричната и електронната структура, взаимодействията и химичната връзка в съединенията и да предсказват техните свойства. Теоретичното оценяване на координационната способност на лигандите се извършва чрез анализ на несвързващите орбитали с готова електронна двойка (LP) при донорните атоми. За тези орбитали се отчита процента *p*-характер, заселеността и нековалентните вътрешномолекулни донорно-акцепторни взаимодействия като се провежда анализ на естествените молекулни орбитали (NBO) [6,7]. Величината, която количествено характеризира тези взаимодействия е енергията на стабилизация ($E(2)$). Стойността на $E(2)$ се определя от извън-диагоналните елементи на матрицата на Фок, заселеността на донорната LP орбитала за съответния донорен атом и зависи обратнопропорционално от разликата между енергиите на съответните акцепторна и донорна орбитали, участващи във взаимодействието. Тази зависимост се дава с уравнение (1):

$$E(2) = -n_{\sigma} \frac{\langle \sigma_i | F | \sigma_j \rangle^2}{E_j - E_i} = -n_{\sigma} \frac{F_{ij}^2}{\Delta E}, \quad (1)$$

където $E(2)$ е енергията на стабилизация, n_{σ} е заселеността на донорната орбитала, F_{ij}^2 са извън-диагоналните елементи на матрицата на Фок, а ΔE е разликата между енергиите на акцепторната и донорната орбитала. Донорно-акцепторните взаимодействия между свързващи-антисвързващи и несвързващи-антисвързващи орбитали водят до загуба на заселеност на запълнената орбитала и пренос на електронна плътност към антисвързващата орбитала. Мярка за делокализацията на електронна плътност и за оценка на спрежението е стойността на $E(2)$. Колкото по-голяма е стойността на тази енергия, толкова по-силно е взаимодействието между орбиталите, преразпределението на електронна плътност и спрежението в системата. Колкото по-голяма е разликата между енергиите на донорната (LP) орбитала и антисвързващата акцепторна орбитала, в по-голяма степен неподделената електронна двойка за съответния донорен атом ще бъде локализирана върху несвързващата орбитала, стойността на $E(2)$ ще е по-малка.

Когато в един лиганд имаме повече атоми с готови електронни двойки, стойностите на енергията на стабилизация за донорно-акцепторните взаимодействия между несвързващите и антисвързващи орбитали могат да се съпоставят. Тези взаимодействия показват какво е разпределението на електронна плътност в съответната молекулна структура. Ако за несвързваща орбитала с готова електронна двойка при донорен атом е получена ниска стойност на енергията на стабилизация, това означава локализация на електронна плътност и способност за участие на електронната двойка в междумолекулни взаимодействия, т.е. възможност за координиране към метален йон.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

Електронната структура на 4-амино-1,2,4-триазола е изследвана квантовохимично с помощта на програмен пакет Gaussian 16 [8]. При теоретичните изчисления е използван трипараметричния хибриден функционал на Becke, комбиниран с корелационния функционал на Lee-Yang-Parr – B3LYP [9-11] от Теорията на функционала на плътността в комбинация с базисен набор 6-311G(d,p). Използваният критерий за сходимост при всички изчисления е 10^{-8} а.у. След оптимизиране на молекулата са изчислени нормалните вибрации, не са открити имагинерни честоти, което означава, че структурата отговаря на състояние с минимум потенциална енергия. Вибрационният спектър е модифициран чрез емпиричен скалиращ фактор 0.9613. За подготовка на изчисленията и визуализация на резултатите от тях е използван програмния продукт GaussView, Version 6 [12].

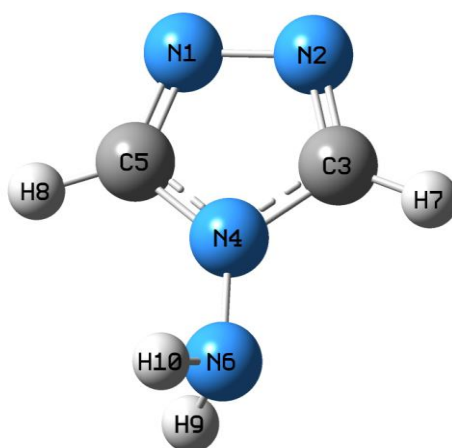
РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

На фигура 1 е представена оптимизираната геометрична структура на 4-амино-1,2,4-триазол. Теоретичните и експериментални стойности на геометричните параметри са сравнени в таблица 1.

Таблица 1. Геометрични параметри на 4-амино-1,2,4-триазол

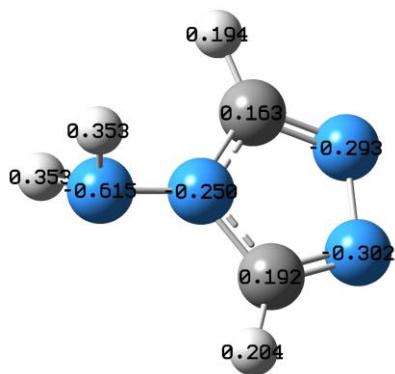
Параметри	B3LYP/6-311G(d,p)	Експ. [13]	Параметри	B3LYP/6-311G(d,p)	Експ. [13]
Дължина на връзки, (Å)			Вал. ъгли, (град.)		
N^1-N^2	1.388	1.40	$N^1-N^2-C^3$	107.3	106.8
N^2-C^3	1.305	1.30	$N^2-C^3-N^4$	110.5	110.5
C^3-N^4	1.367	1.34	$C^3-N^4-C^5$	104.5	103.0
N^4-C^5	1.373	1.35	$N^4-C^5-N^1$	110.3	110.3
C^5-N^1	1.304	1.30	$C^5-N^1-N^2$	107.4	107.0
N^4-N^6	1.401	1.41	$C^3-N^4-N^6$	124.9	124.1

Резултатите показват, добра корелация между стойностите, получени с помощта на избрания изчислителен подход и експериментално определените. Установено е, че в структурата на триазола най-голяма дължина (1.401 Å) има връзката N⁴-N⁶, следвана от N¹-N² (1.388 Å). Връзките N⁴-C⁵ и N⁴-C³ имат съизмерима дължина, съответно 1.373 и 1.367 Å. Изчисленията показват, че най-малка дължина имат връзките N²-C³ и C⁵-N¹, съответно 1.305 и 1.304 Å. Като се имат предвид представените в таблица 1 данни, може да бъде казано, че най-ниска здравина притежава връзката, свързваща аминогрупата с ядрото на 1,2,4-триазола. Обратно, най-висока стабилност е регистрирана при връзките N²-C³ и C⁵-N¹. Така би могло да бъде твърдено, че най-висока реакционна способност в молекулата на изследвания образец ще притежава аминогрупата.

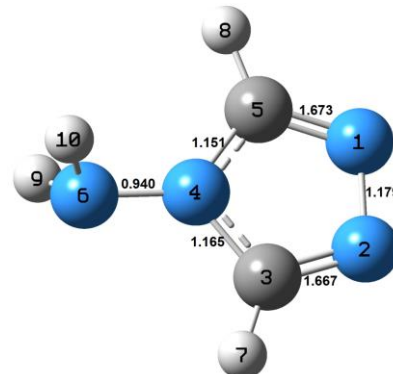


Фигура 1. Оптимизирана структура и номерация на атомите на 4-амино-1,2,4-триазол

На фигури 2 и 3 са представени съответно изчислените атомни заряди и порядъци на връзките, характеризиращи електронната плътност в изследваното съединение. Атомните заряди са важна характеристика на дадена молекулна система, тъй като дават информация за диполния момент, поляризуемостта, електронната структура, вибрационните спектри и други свойства на молекулата [14]. Разпределението на атомните заряди в молекулата позволява да бъдат предвидени донорно-акцепторните взаимодействия, включващи трансфер на заряд в съединението.



Фигура 2. Чисти атомни заряди по NPA анализ



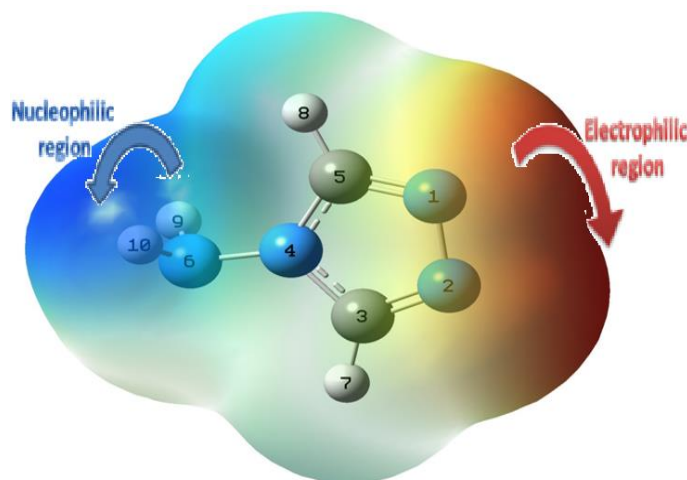
Фигура 3. Порядък на връзките

Резултатите показват, че най-голямо количество отрицателен заряд е локализирано върху азотните атоми (N^1 , N^2 , N^4 и N^6) в структурата на изследвания образец (Фигура 2). Така, зарядът, локализиран върху атомите N^1 , N^2 , N^4 и N^6 има стойности съответно -0.293 , -0.302 , -0.250 и -0.615 . От друга страна, изчисленията показват, че най-голям положителен заряд (0.353) е концентриран върху атомите H^{10} и H^9 , свързани с азотния атом (N^6) в състава на аминогрупата. Последното предполага, че значителна част от отрицателния заряд, концентриран върху N^6 ще бъде компенсиран от положителния заряд на атомите H^{10} и H^9 , а общият заряд, локализиран върху аминогрупата ще бъде близък до неутралния. Представените стойности на атомните заряди позволяват да бъде направено предположение, че при електрофилни реакции, реакционната способност на 4-амино-1,2,4-триазол ще зависи основно от заряда, локализиран върху атомите N^1 и N^2 . В случай на реакции от нуклеофилен тип, най-голяма реакционна способност ще проявят ворододните атоми (H^{10} и H^9) на аминогрупата. По-горе бе показано, че в структурата на 4-амино-1,2,4-триазола най-ниска здравина притежава връзката N^4-N^6 , а най-висока такава, връзките N^2-C^3 и C^5-N^1 . Това е потвърдено от изчислените стойности на порядъка на връзките в изследвания образец (Фигура 3). Резултатите показват, че порядъкът на връзката N^4-N^6 има най-ниска стойност (0.940), а този на N^2-C^3 и C^5-N^1 – най-висока такава (съответно 1.667 и 1.673).

С цел да бъде по-пълно илюстрирано разпределението на електронна плътност (респ. реакционна способност) в молекулата на 4-амино-1,2,4-триазола е използван молекулният електростатичен потенциал (Фигура 4). Молекулният електростатичен потенциал ($V(r)$) в дадена точка $r(x,y,z)$ от повърхността на молекулата се дефинира като резултат от енергията на взаимодействие между електрическия заряд, генериран от електроните и ядрата на молекулата и положителния тест заряд (протон) локализиран в r [15]. Знакът на $V(r)$ в дадена част от молекулната повърхност зависи от това дали на това място е доминиращ ефектът на ядрата или този на електроните. Стойностите на $V(r)$ са изчислени при използване на уравнението:

$$V(r) = \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r|} - \int \frac{\rho(r')}{|r' - r|} dr' \quad (2)$$

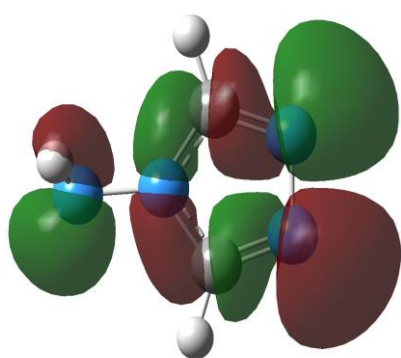
където Z_A е зарядът на ядрото A с радиус вектор R_A , а $\rho(r')$ е функцията на електронната плътност, а r' е фиктивна интегрална променлива.



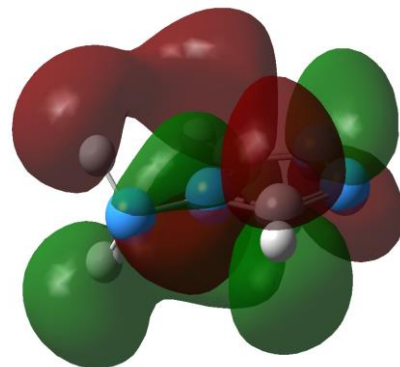
Фигура 4. Електростатичен потенциал върху повърхността на 4-амино-1,2,4-триазола.

Различните стойности за електростатичния потенциал са показани в различни цветове. Регионите с електрофилна активност са представени в червен цвят, а тези с нуклеофилна – в син. Резултатите за молекулния електростатичен потенциал (Фигура 4) еднозначно потвърждават направеното по-горе предположение, че при електрофилни реакции, реакционната способност на 4-амино-1,2,4-триазол ще зависи от заряда на атомите N¹ и N², а при нуклеофилни такива – от заряда на атомите H¹⁰ и H⁹.

Илюстрацията на граничните молекулни орбитали е показана на фигура 5. Вижда се, че НОМО орбиталата е изградена предимно от *s*- и *p_x*- атомни орбитали на N¹ и N², а LUMO – изградена предимно от *p_z*- атомни орбитали на N⁴, C³ и C⁵. НОМО орбиталата е най-високата по енергия орбитала, съдържаща електрони и по този начин действа като донор на електрони. Следователно това е мястото подходящо за електрофилна атака. LUMO е най-ниско енергетичната орбитала, която има възможност да приема електрони и следователно тя действа като акцептор на електрони. Мястото, където се локализира тази орбитала е подходящо за нуаклеофилна атака.



НОМО МО



LUMO МО

$$\psi_{\text{Homo}} = 10.5\% 4s(\text{N}^2) - 10.4\% 4s(\text{N}^1) + 7.4\% 4p_x(\text{N}^2) - 7.3\% 3p_x(\text{N}^1) - 7.3\% 4p_x(\text{N}^1) + 7.2\% 3p_x(\text{N}^2)$$

$$\psi_{\text{Lumo}} = 18.5\% 4p_z(\text{C}^5) - 13.7\% 4p_z(\text{N}^4) + 12.0\% 3s(\text{H}^{10}) - 11.9\% 3s(\text{H}^9) + 11.2\% 4p_z(\text{C}^3) - 6.9\% 4p_z(\text{N}^1)$$

Фигура 5. Гранични молекулни орбитали на 4-амино-1,2,4-триазола

В таблица 2 са представени данните от анализа на естествените молекулни орбитали.

Таблица 2. Данни от NBO анализа на донорно-акцепторните взаимодействия за 4-амино-1,2,4-триазол

Donor NBO (i)	ED (i)/e	%p характер	E(i) a.u.	Acceptor NBO (j)	ED (j)/e	E(j) a.u.	E(2) kcal/mol	E(j) – E(i) a.u.	F(i,j) a.u.
LP(1) N ¹	1.942	59.99	-0.387	$\sigma^* \text{N}^2\text{--C}^3$	0.016	0.571	5.41	0.96	0.065
LP(1) N ¹	1.942	59.99	-0.387	$\sigma^* \text{N}^4\text{--C}^5$	0.053	0.428	7.21	0.81	0.069
LP(1) N ²	1.943	59.81	-0.386	$\sigma^* \text{N}^1\text{--C}^5$	0.017	0.568	5.50	0.95	0.065
LP(1) N ²	1.943	59.81	-0.386	$\sigma^* \text{C}^3\text{--N}^4$	0.045	0.437	6.94	0.82	0.068
LP(1) N ⁴	1.582	99.99	-0.294	$\pi^* \text{N}^1\text{--C}^5$	0.307	0.001	40.13	0.29	0.100
LP(1) N ⁴	1.582	99.99	-0.294	$\pi^* \text{N}^2\text{--C}^3$	0.301	0.005	40.04	0.30	0.101
LP(1) N ⁶	1.965	78.46	-0.374	$\sigma^* \text{C}^3\text{--N}^4$	0.045	0.437	1.39	0.81	0.030
LP(1) N ⁶	1.965	78.46	-0.374	$\sigma^* \text{N}^4\text{--C}^5$	0.053	0.428	10.26	0.80	0.081

E(2) – енергия на стабилизация в kcal/mol.

ED (i); ED (j) – заселеност на донорната, съответно акцепторната орбитала.

E(j) – E (i) – разликата в енергиите на акцепторната и донорната орбитали в а.у.

F(i, j) – елементите на Фок-матрицата в а.у.

От таблицата се вижда, че хибридниите (sp^2) несвързващи орбитали при N^1 и N^2 с готови електронни двойки са почти напълно локализирани при съответните атоми и са най-подходящи за образуване на координативни връзки. Намиращата се електронна двойка на чистата p -орбитала при N^4 е спрегната, участва активно в донорно-акцепторни взаимодействия с π -орбиталите от хетероцикъла. Пренос на електронна плътност се наблюдава и от електронната двойка на хибридната (sp^3) LP орбитала при азота от аминогрупата (N^6) към антисвързващите орбитали от хетероцикъла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретично е изследвана молекулната структура на 4-амино-1,2,4-триазол чрез Теорията на функционала на плътността (B3LYP с базисен набор 6-31G(d,p)). Получените резултати са сравнени с рентгеноструктурни данни от литературата и е установено, че приложеният изчислителен подход е добър. Координационната способност на лиганда е изследвана чрез анализ на естествените молекулни орбитали (NBO), анализ на граничните молекулни орбитали, направена е карта с разпределение на електронната плътност с визуализиране на различно заредените региони, с които молекулата би участвала в електрофилни или нуклеофилни реакции. Резултатите показват, че намиращата се електронна двойка на чистата p -орбитала при азотния атом от хетероцикъла (N^4), свързан с аминогрупата, е спрегната (участва активно в донорно-акцепторни взаимодействия) с π -орбиталите от хетероцикъла. Пренос на електронна плътност се наблюдава от електронната двойка на хибридната (sp^3) LP орбитала при азота от аминогрупата към антисвързващите орбитали от хетероцикъла. Установено е, че най-подходящи за образуване на координативни връзки са електронните двойки от хибридниите (sp^2) LP орбитали при азотните атоми от хетероцикъла (N^1 и N^2), които са почти напълно локализирани. Получените резултати от НОМО-LUMO анализа и изчисления молекулен електростатичен потенциал потвърждават това.

ЛИТЕРАТУРА

1. Машковский М. Д. (1984). Лекарственные средства. М.: Медицина.
2. Мельников, Н. Н. (1987). Пестициды. Химия, технология и применение. М.: Химия, 710.
3. Коренман, И. М. (1980). Органические реагенты в неорганическом анализе. Справочник.
4. Haasnoot, J.G., Mononuclear, oligonuclear and polynuclear metal coordination compounds with 1, 2, 4-triazole derivatives as ligands, *Coordination Chemistry Reviews* 200 (2000) 131–185.
5. Aromí, G., L.A. Barrios, O. Roubeau, P. Gamez, Triazoles and tetrazoles: Prime ligands to generate remarkable coordination materials, *Coordination Chemistry Reviews*, 255 (2011) 485–546.
6. F.Weinhold, C.R. Landis, Natural bond orbitals and extensions of localized bonding concepts, *Chem. Educ. Res. Pract.*, 2 (2001) 91–104.
7. E. D. Gledening, A. E. Reed, J. A. Carpenter, F. Weinhold, NBO. version 3.1.
8. Gaussian 16, Revision A.03, Frisch, M.J., G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A.V. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H.P. Hratchian, J.V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V.G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K.

- Throssell, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M.J. Bearpark, J.J. Heyd, E.N. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T.A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A.P. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
9. A.D. Becke, Densityfunctional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648–5652.
 10. C.T. Lee, W.T. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev., B* 37 (1988) 785–789.
 11. R.G. Parr, W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules* (Vol. 16), Oxford university press, 1989.
 12. GaussView, Version 6, Roy Dennington, Todd A. Keith, and John M. Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
 13. M.Daszkiwicz, M.K.Marchewka CCDC 858771: Experimental Crystal Structure Determination, 2014, DOI: 10.5517/ccxtm9m.
 14. R.S. Mulliken, Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I, *The Journal of Chemical Physics*, 23 (1955) 1833–1840.
 15. P. Politzer, J. Murray, The fundamental nature and role of the electrostatic potential in atoms and molecules, *Theor. Chem. Acc.* 108 (2002) 134–142.